

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

**Defective images within this document are accurate representations of
the original documents submitted by the applicant.**

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09199119 A**

(43) Date of publication of application: **31 . 07 . 97**

(51) Int. Cl.

H01M 4/32
H01M 4/52

(21) Application number: **08008882**

(22) Date of filing: **23 . 01 . 96**

(71) Applicant: **YUASA CORP**

(72) Inventor: **NAKAGAWA HIROE**
MATSUMURA YUICHI
TANAKA TOSHIKI
FURUKAWA KENGO
OSHITANI MASAHIKO

(54) **ALKALINE STORAGE BATTERY**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To increase the utilization factor at a high temperature while maintaining the battery performance of a nickel positive electrode by applying a single substance or a compound of rare earth elements on the surface of the nickel electrode mainly made of nickel hydroxide.

SOLUTION: A single substance or a compound of rare earth elements is slightly dissolved in an alkaline aqueous solution and deposited as a stable hydroxide. This hydroxide has an effect to raise the oxygen overvoltage at a high temperature, the generation of

oxygen gas from the positive electrode side at the terminal stage of an electric charge is suppressed, and the utilization factor at a high temperature can be increased. When a single substance or a compound of rare earth elements is added, a film is formed when the rare earth element ions slightly eluted in an electrolyte are deposited on the surface of a hydrogen storage alloy electrode as a stable hydroxide, and the battery life is extended because the film prevents the corrosion of the alloy. This action is prominent in particular for ytterbium which is one of the rare earth elements.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09199119 A**

(43) Date of publication of application: **31 . 07 . 97**

(51) Int. Cl.

H01M 4/32

H01M 4/52

(21) Application number: **08008882**

(22) Date of filing: **23 . 01 . 96**

(71) Applicant: **YUASA CORP**

(72) Inventor:
NAKAGAWA HIROE
MATSUMURA YUICHI
TANAKA TOSHIKI
FURUKAWA KENGO
OSHITANI MASAHIKO

(54) ALKALINE STORAGE BATTERY

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To increase the utilization factor at a high temperature while maintaining the battery performance of a nickel positive electrode by applying a single substance or a compound of rare earth elements on the surface of the nickel electrode mainly made of nickel hydroxide.

SOLUTION: A single substance or a compound of rare earth elements is slightly dissolved in an alkaline aqueous solution and deposited as a stable hydroxide. This hydroxide has an effect to raise the oxygen

overvoltage at a high temperature, the generation of oxygen gas from the positive electrode side at the terminal stage of an electric charge is suppressed, and the utilization factor at a high temperature can be increased. When a single substance or a compound of rare earth elements is added, a film is formed when the rare earth element ions slightly eluted in an electrolyte are deposited on the surface of a hydrogen storage alloy electrode as a stable hydroxide, and the battery life is extended because the film prevents the corrosion of the alloy. This action is prominent in particular for ytterbium which is one of the rare earth elements.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-199119

(43) 公開日 平成9年(1997)7月31日

(51) Int.Cl.⁵
H 0 1 M 4/32
4/52

識別記号 庁内整理番号

F I
H 0 1 M 4/32
4/52

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平8-8882

(22) 出願日 平成8年(1996)1月23日

(71) 出願人 000006688

株式会社ユアサコーポレーション

大阪府高槻市城西町6番6号

(72) 発明者 中川 裕江

大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社ユアサコーポレーション内

(72) 発明者 松村 勇一

大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社ユアサコーポレーション内

(72) 発明者 田中 俊樹

大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社ユアサコーポレーション内

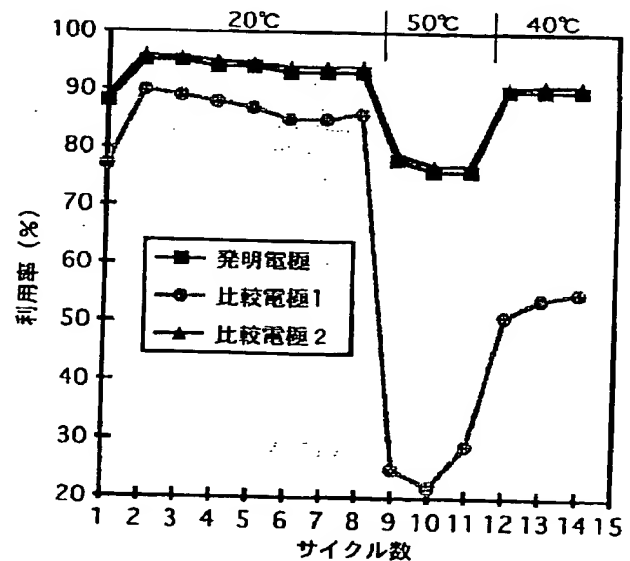
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルカリ蓄電池

(57) 【要約】

【目的】 ニッケル正極の高率放電性能などの電池性能を維持しつつ、高温時の利用率を高めたアルカリ蓄電池を提供することを目的とする。

【構成】 水酸化ニッケルを主成分とするニッケル電極からなる正極と、負極と、正極と負極との間に介在するセパレータおよびアルカリ電解液とを備えたアルカリ蓄電池において、前記水酸化ニッケルを主成分とするニッケル電極の表面又は前記セパレータの表面に希土類元素の単体または化合物を塗布したアルカリ蓄電池とすることで、上記目的を達成できる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 水酸化ニッケルを主成分とするニッケル電極からなる正極と、負極と、正極と負極との間に介在するセパレータおよびアルカリ電解液とを備えたアルカリ蓄電池において、前記水酸化ニッケルを主成分とするニッケル電極の表面に希土類元素の単体または化合物を塗布したことを特徴とするアルカリ蓄電池。

【請求項2】 前記希土類元素が、イッテルビウムである請求項1記載のアルカリ蓄電池。

【請求項3】 前記希土類元素の化合物が、イッテルビウムの水酸化物または酸化物である請求項1記載のアルカリ蓄電池。

【請求項4】 水酸化ニッケルを主成分とするニッケル電極からなる正極と、負極と、正極と負極との間に介在するセパレータおよびアルカリ電解液とを備えたアルカリ蓄電池において、前記セパレータの表面に希土類元素の単体または化合物を塗布したことを特徴とするアルカリ蓄電池。

【請求項5】 前記希土類元素が、イッテルビウムである請求項4記載のアルカリ蓄電池。

【請求項6】 前記希土類元素の化合物が、イッテルビウムの水酸化物または酸化物である請求項4記載のアルカリ蓄電池。

【請求項7】 前記希土類元素の単体または化合物が、前記セパレータの少なくとも正極に接する側の面に塗布されている請求項4記載のアルカリ蓄電池。

【請求項8】 前記希土類元素の単体または化合物の塗布量が、正極活物質量に対して0.1重量%～10重量%である請求項1又は4記載のアルカリ蓄電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はニッケル水酸化物を正極活物質として用いたアルカリ蓄電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ニッケル水酸化物を活物質として用いる正極は、ニッケル-水素化物電池、ニッケル-カドミウム電池、ニッケル-亜鉛電池、ニッケル-鉄電池などのアルカリ蓄電池に共通して幅広く用いられている。近年においては低公害性、高エネルギー密度などの観点から特にニッケル-水素化物電池が注目され、ポータブル機器用から電気自動車用まで幅広く研究開発がなされている。

【0003】これらアルカリ電池はいずれの場合でも、ポータブル機器や電気自動車等の限られた狭い空間の中に納められているため、温度上昇し易く、放熱しにくい状況下におかれている。このため、正極活物質の高温時の利用率維持が要求されるが、これを解決するための方法の一つである正極活物質へのカドミウム添加は環境上問題があり、ニッケル-カドミウム電池からニッケル-

水素化物電池へと低公害化してきたことに逆行することになってしまう。また、電解液である水酸化カリウム水溶液に、水酸化リチウム水溶液を添加する方法や、水酸化ニッケルの結晶中にコバルトを固溶状態で添加する方法が提案されているが、これらの手段を採用した場合、高温下での充電効率以外の性能向上に対して更なる対策が必要となり、十分な解決策とは言えない。更に高温時の利用率維持の問題を解決するために希土類化合物などの添加が報告されている。しかし、希土類化合物の添加においては、周囲の物質の溶解抑制効果が大きく、正極中に導電補助剤として添加しているコバルト化合物の溶解も抑制してしまうため、活物質間における導電性ネットワークの形成が不十分となり、高率放電性能が低下するという問題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記問題点に鑑みてなされたものであり、ニッケル正極の高率放電性能などの電池性能を維持しつつ、高温時の利用率を高めたアルカリ蓄電池を提供しようとするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の第1は、水酸化ニッケルを主成分とするニッケル電極からなる正極と、負極と、正極と負極との間に介在するセパレータおよびアルカリ電解液とを備えたアルカリ蓄電池において、前記水酸化ニッケルを主成分とするニッケル電極の表面に希土類元素の単体または化合物を塗布したことを特徴とするアルカリ蓄電池である。本発明の第2は、前記希土類元素が、イッテルビウムであるアルカリ蓄電池である。本発明の第3は、前記希土類元素の化合物が、イッテルビウムの水酸化物または酸化物であるアルカリ蓄電池である。本発明の第4は、水酸化ニッケルを主成分とするニッケル電極からなる正極と、負極と、正極と負極との間に介在するセパレータおよびアルカリ電解液とを備えたアルカリ蓄電池において、前記セパレータの表面に希土類元素の単体または化合物を塗布したことを特徴とするアルカリ蓄電池である。本発明の第5は、前記第4の発明の希土類元素が、イッテルビウムであるアルカリ蓄電池である。本発明の第6は前記第4の発明の希土類元素の化合物が、イッテルビウムの水酸化物または酸化物であるアルカリ蓄電池である。本発明の第7は、前記第4の発明の希土類元素の単体または化合物が、前記セパレータの少なくとも正極に接する側の面に塗布されているアルカリ蓄電池である。本発明の第8は、前記第1又は第4の発明の希土類元素の単体または化合物の塗布量が、正極活物質量に対して0.1重量%～10重量%であるアルカリ蓄電池である。

【0006】イッテルビウムまたはイッテルビウム化合物はアルカリ水溶液中でわずかに溶解し、安定な水酸化物として析出する。イッテルビウム水酸化物は高温時の酸素過電圧を引き上げる効果を持ち、充電末期における

正極側からの酸素ガス発生を抑制するため、高温での利用率を高めることができる。また、イッテルビウム等の希土類元素の単体または化合物を添加すると、電解液中にわずかに溶出した希土類元素イオンが水素吸蔵合金電極表面に安定な水酸化物として析出する際に被膜を形成し、これが合金の腐食を防ぐため電池寿命が伸びる。これらの作用は希土類元素一般に見られるが、特にイッテルビウムはその効果が大きい。

【0007】一方、イッテルビウムまたはイッテルビウム化合物の溶解抑制効果はコバルト化合物にも及び、コバルト化合物が溶解してなる HCO_2^- イオンの生成の抑制まで行ってしまう。そうすると1サイクル目の充電により形成される CoOOH による活物質間の導電性ネットワークの形成が不十分となってしまう、利用率低下や高率放電性能低下を引き起こす。しかし、イッテルビウムまたはイッテルビウム化合物の正極表面への塗布は、イッテルビウムまたはイッテルビウム化合物とコバルト化合物との距離を離すことで、極板内部のコバルト化合物の溶解を抑制することなく、導電性ネットワーク形成を確実に行うことができるため、上記のような弊害はなくなる。

【0008】また、イッテルビウムまたはイッテルビウム化合物の塗布量は正極活物質量に対して0.1重量%~10重量%が望ましい。0.1重量%以下であると酸素過電圧上昇効果が得られず、10重量%以上であると溶解抑制効果が大きすぎて導電性ネットワークの形成不良や、負極の水素吸蔵合金の活性化が遅延するなどの弊害が現れる。

【0009】また、セパレータ表面に希土類元素の単体または化合物を塗布することによっても同様に水酸化ニッケルの酸素過電圧を適切に高くすることができる。その上、コバルト化合物の溶解析出により形成される導電性ネットワークに悪影響を及ぼすことがないため、ニッケル電極の利用率低下や高率放電性能低下を引き起こすこともない。また、ニッケル電極中の真の水酸化ニッケル充填量を削減することもないため、電極容量ないしは電池容量が低下してエネルギー密度が低下してしまうこともない。

【0010】従って、これらの方法を用いてアルカリ蓄電池を作製することにより、ニッケル電極の放電電位や電極容量、エネルギー密度を低下させることなく高温下での充電効率の低下を抑制し、広範囲の温度下における充放電効率に優れたアルカリ蓄電池を提供することができる。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、実施例に基づき本発明を説明する。

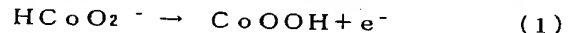
【0012】(実施例1) 正極活物質として Zn 、 Co を固溶体添加した高密度水酸化ニッケルを準備し、導電補助剤として一酸化コバルト(CoO)10重量%を充

分混合し、これに増粘剤を加えペースト状にし、3次元多孔体ニッケル基板に充填、乾燥後所定の厚みにプレスして正極板を得た。これに酸化イッテルビウム(Yb_2O_3)と増粘剤を混合したペーストを水酸化ニッケル量に対して2.5重量%となるように塗布し、再度乾燥して本発明電極とした。また、上記と同様の手順で酸化イッテルビウムを塗布しない通常の電極を作製し、比較電極1とした。さらに、 Zn 、 Co を固溶体添加した高密度水酸化ニッケルに一酸化コバルト10重量%、酸化イッテルビウム2.5重量%を充分混合し、これに増粘剤を加えてペースト状にし、3次元多孔体ニッケル基板に充填、乾燥後所定の厚みにプレスして正極板を得た。これを比較電極2とした。

【0013】このようにして作製した本発明電極、比較電極1および比較電極2を水素吸蔵合金電極を対極として、電解液として比重1.28の水酸化カリウム水溶液、参照極として酸化水銀電極を用いて電解液過剰下で充放電試験(充電0.1C、放電0.2C)を行った。図1に充放電結果を示す。本発明電極は酸化イッテルビウムを塗布しない比較電極1に比べて利用率が高く、特に50℃および40℃の高温においてはその差が顕著に現れた。また、酸化イッテルビウムを混合した比較電極2でも本発明電極と同等の利用率を示した。

【0014】図2に本発明電極と比較電極1の20℃および50℃の充電曲線を示す。20℃においては酸素過電圧は同程度であるが、50℃においては比較電極1は充電末期においても酸素過電圧の立ち上がりはなく、充電受け入れが低下していることが窺われる。一方、本発明電極においては充電末期において酸素過電圧の立ち上がりが見られ、50℃においても充電受け入れが低下していないことが窺われる。高温時の利用率維持については酸化イッテルビウムを混合した比較電極2についても同様であった。これは、塗布または混合している酸化イッテルビウムの酸素過電圧上昇効果によるものである。

【0015】図3に本発明電極、比較電極1および比較電極2の1サイクル目の充電曲線を示す。50~100mVに見られる平衡電位の部分は(1)式によって表される導電性ネットワーク形成反応を示している。



【0016】酸化イッテルビウムを混合した比較電極2は、平衡電位の部分が短いことから、(1)式で表される反応が短く、導電性ネットワーク形成が不十分であることが予想される。これは酸化イッテルビウムの溶解抑制効果によるものである。本発明電極ではイッテルビウムを電極表面に塗布したので、電極内部では一酸化コバルト CoO の溶解がスムーズに起こるため、導電性ネットワーク形成は十分であり、酸化イッテルビウムを含まない比較電極1と導電性ネットワークの形成はほぼ同等であった。

【0017】図4に本発明電極、比較電極1および比較

電極2の高率放電特性を示す。酸化イッテルビウムを混合した比較電極2は本発明電極および比較電極1に比べ高率放電特性の低下が大きい。上述のように導電性ネットワークの形成が不十分なため高率放電特性が大きく低下したためと考えられる。本発明電極は導電性ネットワークの形成が十分であるので、高率放電性能の大きな低下は見られなかった。

【0018】(実施例2) まず、市販のポリオレフィン系不織布の両面に、酸化イッテルビウム(Yb_2O_3)と増粘剤を溶解した水溶液を混合してペースト状にしたものを均一に塗布し、乾燥させたものを作製した。これをセパレータとし、Zn、Coを固溶体添加した高密度水酸化ニッケル粉末に導電補助剤として一酸化コバルト(CoO)10重量%を混合したものを3次元多孔体ニッケル基板に充填し、乾燥後所定の厚みにプレスして作製したニッケル電極を正極とし、水素吸蔵合金を3次元多孔体ニッケル基板に充填し、乾燥後所定の厚みにプレスして作製した水素吸蔵合金電極を負極として正極容量規制の電極群を構成し、電解液として比重1.28の水酸化カリウム水溶液を用いて、密閉形ニッケル-水素化物蓄電池を作製し、本発明電池Aとした。

【0019】(実施例3) さらに、上記実施例2と同じ市販のポリオレフィン系不織布の片面に、酸化イッテルビウムと増粘剤を溶解した水溶液を混合してペースト状にしたものを均一に塗布し、乾燥させたものを作製した。これを酸化イッテルビウムを塗布した面をニッケル電極と接するように用いてセパレータとし、その他の条件は実施例2と同一とした本発明電池Bを作製した。

【0020】(比較例) また、上記実施例3と同じく片面に酸化イッテルビウムを塗布したものをを用いて、酸化イッテルビウムを塗布した面を水素吸蔵合金電極と接するように用いてセパレータとし、その他の条件は実施例2と同一とした比較電池Cを作製した。

【0021】(従来例) 一方、上記実施例及び比較例と同じ市販のポリオレフィン系不織布をそのままセパレータとし、その他の条件は実施例2と同一とした従来電池Dを作製した。

【0022】このようにして作製した各種電池は、常温で注液後48時間放置した後、ニッケル電極の理論容量の0.1C相当の電流で15時間充電、0.2C相当の電流で両極間電位が1Vに至るまで放電を1サイクルとするものを5サイクル繰り返し、十分に活性化を行った。その後これらの電池を用いて充放電試験を行った。

【0023】まず、上記した本発明電池A、B、比較電池C、従来電池Dについて、温度特性試験を行った結果を図5に示す。なお、試験条件は、各種温度下で、ニッケル電極の理論容量の0.1C相当の電流で15時間充電した後、0.2C相当の電流で両極間電位が1Vに至るまで放電したものである。図5より、本発明電池A、B、比較電池Cでは高温充放電時にも十分な容量を保持

しており、かつ、常温に戻したときの容量回復も良好であることが分かる。また、この効果は酸化イッテルビウムを塗布した面をニッケル正極に接するように用いた本発明電池A、Bにおいて特に顕著であることも分かる。これは、酸化イッテルビウムをセパレータに塗布したことにより、水酸化ニッケルの酸素過電圧が高くなるため、充電反応と酸素ガス発生反応の電位差を大きくすることができ、充電効率を向上させることが可能となったためであると考えられる。

10 【0024】更に、上記した本発明電池A、B、比較電池C、従来電池Dを試験終了後に解体し、ニッケル正極および水素吸蔵合金負極から放電末の活物質をそれぞれ取り出し、水洗乾燥した後、X線回折により分析を行った。

【0025】まず、ニッケル正極活物質のX線回折パターンおよびその一部を拡大したものを図6に示す。なお、参考として、図6にはニッケル正極活物質原料を混合した状態でのX線回折パターンの一部を拡大したのもも示す。図6から明らかなように、本発明電池A、B、比較電池C、従来電池Dいずれも $\beta-Ni(OH)_2$ のピークが主であり、導電補助剤として混合した一酸化コバルト(CoO)のピークはほとんど見られない。これは、本発明電池A、B、比較電池Cのいずれにおいても、酸化イッテルビウムの溶解抑制効果による一酸化コバルトの溶解析出の妨害がそれほど大きく影響することなく、コバルト導電性ネットワークの形成が十分行われていることを示す結果である。

【0026】次に、水素吸蔵合金負極活物質のX線回折パターンの内、一部を拡大したものを図7に示す。なお、参考として、図7には充放電前の水素吸蔵合金のX線回折パターンの一部も示す。図7から明らかなように、従来電池Dでは $2\theta = 2.7^\circ \sim 2.9^\circ$ 付近に合金の腐食による希土類水酸化物のピークが現れているが、本発明電池A、B、比較電池Cのいずれにおいてもこのピークが小さく、合金の腐食が抑制されていることが分かる。

【0027】以上より、本発明電池A、Bは、比較電池Cおよび従来電池Dに比較して、ニッケル電極の放電電位や電極容量、エネルギー密度を低下させることなく高温下での充電効率の低下を抑制し、広範囲の温度下における充放電効率に優れただけでなく、水素吸蔵合金負極の合金腐食を抑制し、サイクル寿命に優れたニッケル-水素化物蓄電池であることがわかる。

【0028】なお、本実施例では、酸化イッテルビウム(Yb_2O_3)を用いたが、水酸化イッテルビウム($Yb(OH)_3$)を用いた場合や、酸化エルビウム(Er_2O_3)、水酸化エルビウム($Er(OH)_3$)を用いた場合にも同等の効果が得られる。また、他の希土類元素についても効果が得られる。本実施例ではニッケル-水素化物蓄電池を作製したが、ニッケル-カドミウム蓄

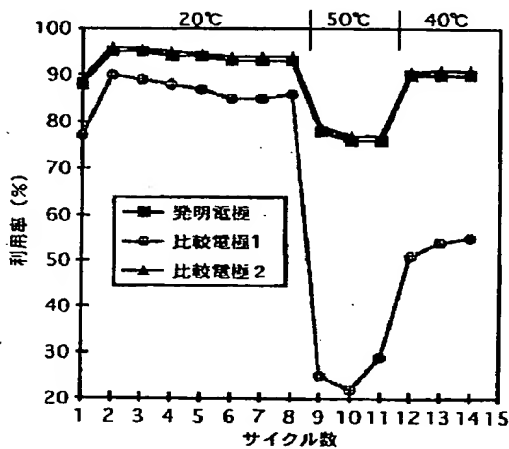
電池や、ニッケル-亜鉛蓄電池などの水酸化ニッケルを主成分とするペースト式ニッケル電極を正極として用いたアルカリ蓄電池であれば同等の効果が得られる。

【0029】

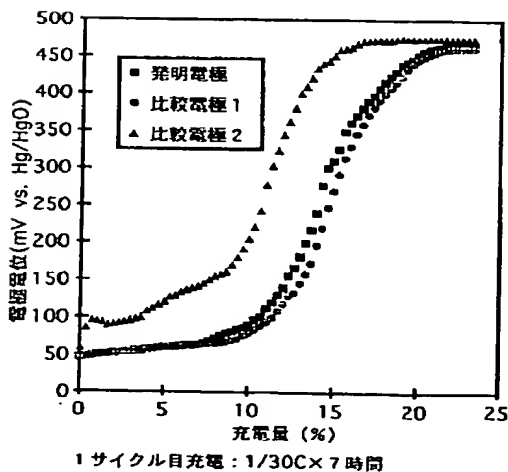
【発明の効果】上記のように、本発明のアルカリ蓄電池により、広範囲の温度下におけるニッケル正極の利用率高め、高温下での利用率の低下を抑制し、初充電における導電性ネットワークの形成も十分であるので高率放電特性を高め、安定した容量特性および優れたサイクル性能が得られるという極めて優れた効果が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】



【図3】



【図1】サイクル数と利用率の関係を示した図である。

【図2】20℃および50℃における充電曲線を示した図である。

【図3】1サイクル目の充電曲線を示した図である。

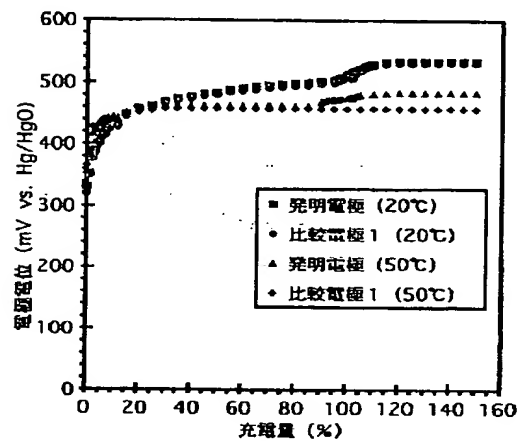
【図4】放電率と利用率の関係を示した図である。

【図5】温度特性試験を行ったときのサイクル数と放電容量の関係を示す図である。

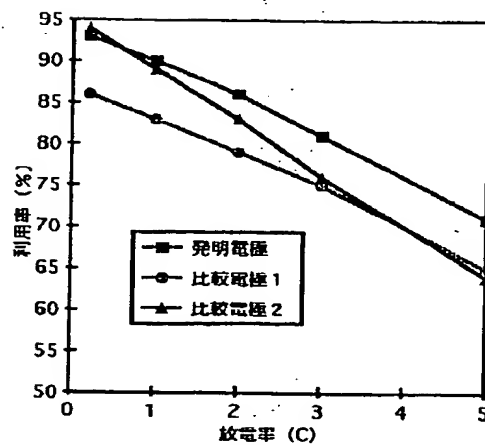
【図6】ニッケル正極から取り出した活物質のX線回折パターンおよびその一部を拡大して示す図である。

10 【図7】水素吸蔵合金負極から取り出した活物質のX線回折パターンの一部を拡大して示す図である。

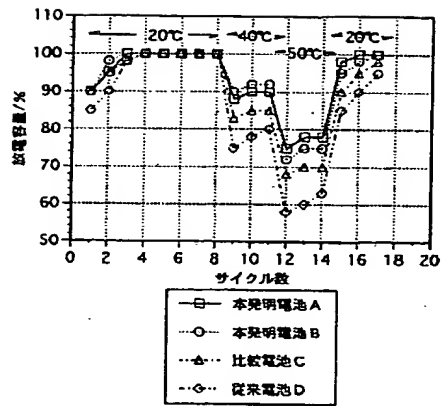
【図2】



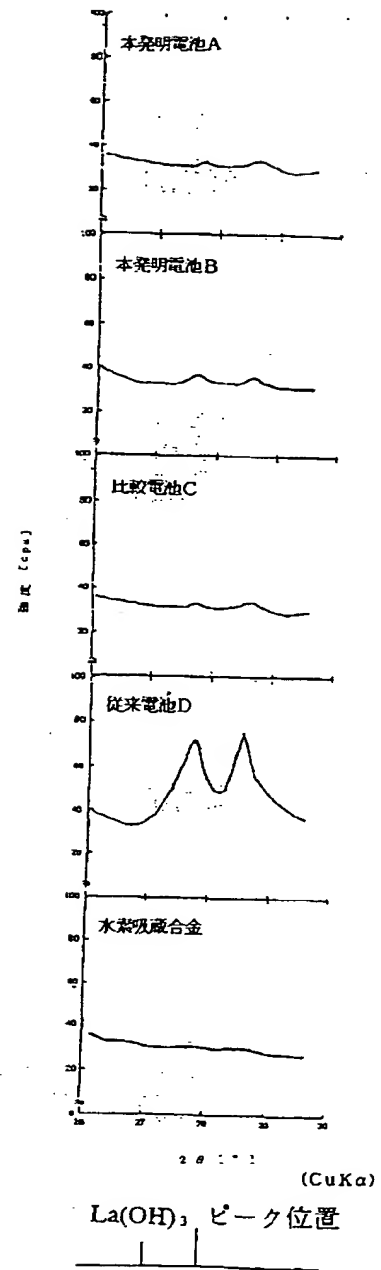
【図4】



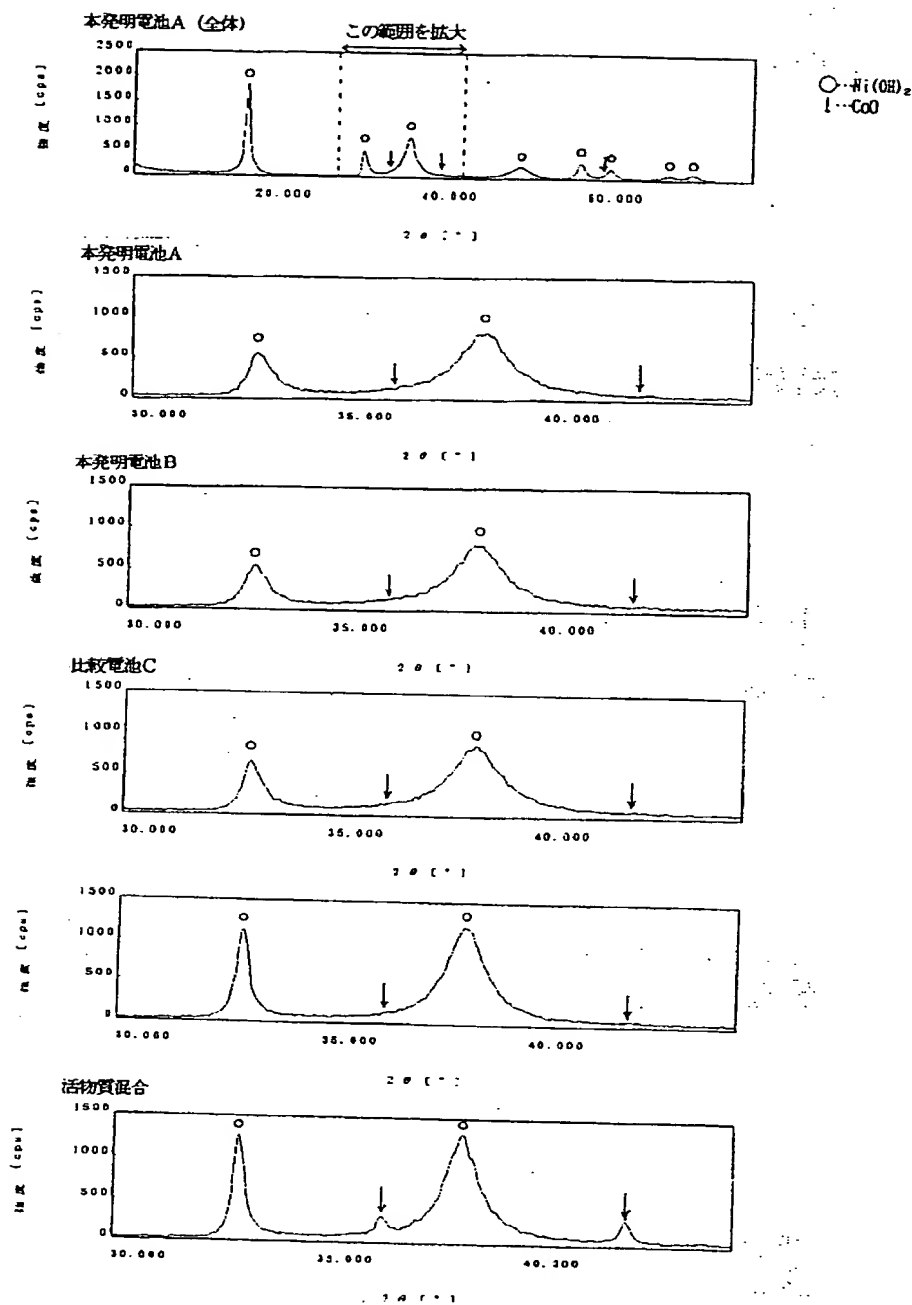
【図5】



【図7】



【図6】



フロントページの続き

(72) 発明者 古川 健吾
 大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社ユ
 アサコーポレーション内

(72) 発明者 押谷 政彦
 大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社ユ
 アサコーポレーション内